

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-337045

(43)Date of publication of application : 25.11.1992

(51)Int.Cl. C22C 30/00
C22C 27/02
C22C 27/06

(21)Application number : 03-138545 (71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 15.05.1991 (72)Inventor : KABUTOMORI TOSHIKI
TAKAHASHI TOSHIO

(54) HYDROGEN STORAGE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogen storage material capable of effectively absorbing and releasing hydrogen at ordinary temp. and showing superior amount of hydrogen occlusion.

CONSTITUTION: The material has a composition represented by a general formula $TixCr2-y-zVyFex$, where the symbols (x), (y), and (z) stand for 0.5-1.2, >0-1.5, and >0-0.5, respectively, and (y+z) is >0 to <2.0. Because a plateau equilibrium pressure becomes ordinary pressure at ordinary temp. and further the amount of hydrogen occlusion is increased and also plateau characteristics are improved, this material can efficiently absorb and release hydrogen at ordinary temp. and can be effectively used for the storage, transportation, etc., of hydrogen.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1993-011473

DERWENT-WEEK: 199821

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrogen@ storage alloy - consists of titanium@,
chromium@, vanadium@ and iron@ for increased hydrogen@
occlusion

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (2):

ADVANTAGE - The Ti-Cr-V-Fe series alloy has increased hydrogen occlusion by the addn. of Fe(2) component in the co-relation to V(y) component, e.g., the case of $x = 1$, $y = 1.2$ in $Ti Cr0.8-z Y1.2Fe(Z)$.

Title - TIX (1):

Hydrogen@ storage alloy - consists of titanium@, chromium@, vanadium@ and iron@ for increased hydrogen@ occlusion

Standard Title Terms - TTX (1):

HYDROGEN@ STORAGE ALLOY CONSIST TITANIUM@ CHROMIUM@ VANADIUM@
IRON@
INCREASE HYDROGEN@ OCCLUDE

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-337045

(43)公開日 平成4年(1992)11月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 30/00		6919-4K		
27/02	101	6919-4K		
27/06		6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-138545	(71)出願人	000004215 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成3年(1991)5月15日	(72)発明者	兜森 俊樹 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本 製鋼所内
		(72)発明者	高橋 俊男 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本 製鋼所内
		(74)代理人	弁理士 橋井 幸喜

(54)【発明の名称】 水素貯蔵用材料

(57)【要約】

【目的】 常温で有効に水素吸収、放出することができ、しかも優れた水素吸蔵量を示す水素貯蔵用材料を提供する。

【構成】 一般式 $Ti_xCr_{1-x}V_yFe_z$ で表わされる組成を有する。ただし、式中、x、y、zは、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < y + z < 2.0$

【効果】 常温でプラトーバルанс圧は常圧となり、しかも水素吸蔵量は増大し、プラトーバルанс性も向上するので、常温で水素を効率良く吸収、放出することができ、水素の貯蔵、輸送などに有効に利用できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ti_xCr_{1-x}V_yFe_z$ で表わされる組成を有することを特徴とする水素貯蔵用材料ただし、式中、x、y、zは、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < y+z < 2.0$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、水素と可逆的に反応して、水素を吸収、放出する水素貯蔵用材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 周知のように、水素貯蔵材料は、水素と可逆的に反応して、反応熱の出入りを伴って水素を吸収、放出する性質を有している。この化学反応を利用して水素を貯蔵、運搬する技術の実用化が図られており、さらに反応熱を利用して、熱貯蔵、熱輸送システムなどを構築する技術の開発、実用化が進められている。

【0003】 各種用途の実用化においては、水素貯蔵材料の特性を一層向上させる必要があり、例えば、水素貯蔵量の増加、原料の低摩耗化、プラトー特性の改善などが大きな課題として挙げられている。従来、水素貯蔵用材料としては、La-Ni、Mg-Ni、Ti-Fe、Mn-Ni、Ti-Crなどが開発、提唱されており、上記した各種用途への応用、実用化が図られている。

【0004】 上記した水素貯蔵用材料のうち、Mg-Niは、他の材料がいずれも 200cc/g 程度の水素吸蔵量を示すにすぎないのに対し、 400cc/g 程度の優れた水素吸蔵量を示している。しかし、水素吸蔵・放出反応が遅く、 350°C 以上の温度でなければ、スムーズに水素の吸蔵・放出ができないなどの欠点がある。このため、水素吸蔵・放出反応が速く、しかも、より低い温度で使用可能な材料の開発が進められており、特公昭59-38293号では、Ti-Cr-V合金が提案されている。このTi-Cr-V合金によれば、水素吸蔵・放出反応が速く、しかも工業的な排熱として存在し得る温度範囲で利用できるという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記したTi-Cr-V合金では、プラトーの平衡圧が常圧で 150°C 程度であり、水素の吸収・放出を行なわせるためには、 200°C 程度の高い熱源を必要とする。したがって、上記したような排熱利用では有効な材料であるが、水素の貯蔵、輸送などの用途に使用する場合には、高温の熱源を用意することは現実的ではなく、実用性に欠ける問題点がある。

【0006】 この発明は、上記課題を解決することを基本的目的とし、常温で有効に水素を吸収、放出でき、しかも従来材に比べても優れた水素吸蔵量を示す水素貯蔵材料を提供することを目的とするものである。

【0007】

2

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため本願発明の水素貯蔵材料は、一般式 $Ti_xCr_{1-x}V_yFe_z$ で表わされる組成を有することを特徴とするものである。ただし、式中、x、y、zは、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < y+z < 2.0$ である。

【0009】

【作用】 すなわち、本願発明によれば、Ti、Cr、V、Feの組成成分の作用により、プラトー平衡圧が常圧となる温度は常温にまで低下し、常温で水素を有効に吸収、放出させることができる。また、水素吸蔵量も増大し、プラトー性も良好になるので水素の貯蔵・輸送効率が向上する。

【0010】 ここで、Tiの組成比xを限定した理由を述べると、xが1.2を超えると、合金中の水素の安定性が著しく高くなり、水素の吸収、放出を行なわせるために 100°C 以上の高い温度の熱源が必要となり実用的でなくなる。また、xが0.5未満では、初期活性化条件として 100°C 以上の温度で長時間の脱ガス処理を必要とし、処理自体が困難になるため上記範囲に定めた。

【0011】 また、Vの組成比yを限定した理由を述べると、Vの含有により水素吸蔵量が著しく高くなるものの、組成比yが1.5を超えると、Tiが上限を超えた場合と同様に、合金中の水素の安定性が著しく高くなり実用的ではないため、その範囲を定めた。

【0012】 さらに、Feの組成比zを限定した理由は、zが0.5を超えると、水素吸蔵量が低下し、前記したTi-Cr-V合金と同程度またはこれ以下の吸蔵能力を有するにすぎず、十分な吸蔵量が確保できないためである。なお、上記zと水素吸蔵量との関係を実証するために、xを1、yを1.2に固定し、zをパラメータとした場合の水素吸蔵量を図1に示した。図1から明らかのように、zが0.5を超えると、Feを含有しない場合よりも水素吸蔵量が低下しており、過量のFeの含有が吸蔵能力を阻害していることを示している。

【0013】

【実施例】 以下に、この発明の実施例（発明材）を、本発明の範囲外の比較材と比較しつつ、説明する。Ti、Cr、V、Feの各成分原料を、それぞれ秤量して、表40-1に示す組成となるように配合した。この配合物を、アーク式真空溶解装置のつば内に収納し、高純度Arガス雰囲気下でアーク溶解し、装置内で室温まで冷却して凝固させた。得られた合金は、大気中で、 $100\sim200$ メッシュに粉碎して測定試料とし、各試料5gを、高圧法金属水素化物製造装置内のステンレス鋼製反応容器内に封入した。

【0014】 なお、上記試料を用いて水素吸蔵・放出特性を測定する前の処理として、活性化処理を行った。すなわち、前記反応容器内を減圧（約 10^{-3}mmHg ）排気

50 しながら、 50°C にて約1時間加熱して脱ガスした後、

同温度で、 40 kgf/cm^2 圧の高純度水素を導入し、次いで、 20°C まで冷却した。このような処理によって試料はただちに水素を吸収し始め、30分後には、水素の吸収が完了した。さらに、容器を 50°C に加熱しながら排気して、前記試料から水素を放出させた。これらの処理を複数回繰り返して活性化処理を終了した。

【0015】次に、各試料の水素吸収・放出特性を測定した。すなわち、容器温度を 20°C に低下させ保持した後、容器内に高純度水素を所定量導入した。試料に水素が吸収され容器内の圧力が安定した後、容器内の水素圧力及び定容積法を用いて試料に吸収された水素量を求めた。再び、所定量の水素を容器に導入し、圧力の安定後、水素圧力及び水素吸収量を求めた。以上の操作を、容器内の圧力が 50 kgf/cm^2 となるまで繰り返し、水素圧力-吸収量-等温曲線を求めた。各試料の水素圧力-吸収量-等温曲線を測定し、 50 kgf/cm^2 の水素圧力における水素吸収量を表1に示す。

【0016】上記のように、水素を各試料に 50 kgf/cm^2 の圧力まで吸収させた後、反応容器を前記 20°C に*

*保持したままで、容器から所定量の水素を排出した。容器内の水素圧力が安定した後、容器内の圧力及び定容積法を用いて試料から放出された水素量を求めた。再び反応容器から所定量の水素を排出した。以上の操作を、容器内の圧力が 0.2 kgf/cm^2 となるまで繰り返し、水素放出過程における水素圧力-吸収量-等温曲線を求めた。上記水素放出時の水素圧力-吸収量-等温曲線上のプラト-中心部における曲線の傾きよりプラト-性を評価した。具体的には、 $\Delta (L_n P) / \Delta (H/M)$ をプラト-性評価値として、表1に示した。なお、Pは水素圧力、H/Mは試料に吸収されている水素量（水素と金属の原子比）を示す。なお、比較材No. 1およびNo. 2では、プラト-平衡圧が常圧となるのは発明材よりも高い温度であり、したがって、他の材料では 20°C で水素を吸収させたのに対し、比較材No. 1およびNo. 2は水素の吸収を 100°C で行った（活性化処理を含む）。

【0017】

【表1】

水素化特性

試料 No.		合 金 組 成	水素吸収量 (cc/g)	プラト-性
比 較 材	1	Ti Cr _{1.0} V _{0.8}	370	2.6
	2	Ti Cr _{0.8} V _{1.2}	362	3.6
	3	Ti Cr _{0.8} V _{1.2} Fe _{0.8}	318	1.0
発 明 材	4	Ti Cr _{1.0} V _{0.8} Fe _{0.2}	415	1.8
	5	Ti Cr _{0.8} V _{1.2} Fe _{0.4}	420	1.2
	6	Ti Cr _{0.8} V _{1.2} Fe _{0.8}	395	1.2
	7	Ti Cr _{0.4} V _{1.2} Fe _{0.4}	415	1.0

【0018】表1から明らかなように、本発明材は、いずれも（No. 4～7）、水素吸収量が、比較材No. 1～3よりも大幅に増加している。また、発明材のプラト-性はいずれも良好であったが、比較材ではNo. 3を除いてプラト-性は劣っていた。なお、比較材No. 3は、Feの含有によってプラト-性は良好であるものの過剰なFeの含有によって水素吸収量は大幅に低下している。以上のように、発明材は、水素吸収量、プラト-性のいずれの点においても優れた特性を有している。しかも、常温（ 20°C ）で常圧のプラト-平衡圧を示しており、常温における水素の吸収、放出を効率よく行うことができた。これに対し、比較材No. 1およびN

o. 2は、前述したように、プラト-平衡圧が常圧となる温度は常温を超えており、常温で水素を有効に吸収、排出することは困難であった。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、一般式 $Ti_x Cr_{z-x} V_y Fe_z$ で表わされる組成（ただし、式中、x, y, zは、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 1.5$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < y+z < 2.0$ ）で水素貯蔵用材料を構成したので、常温で水素の吸収、放出を有効に行うことができるとともに、水素吸収量を増大させることができ、また、プラト-性が改善される効果がある。したがって、水素の貯蔵、運搬などの用途に有

効に利用できる効果がある。
【図面の簡単な説明】

【図1】 水素吸収量に対するFe含有量の影響を示す
グラフである。

【図1】

